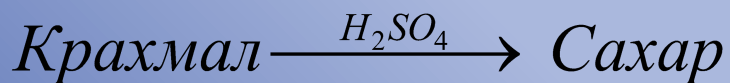


ЛЕКЦИЯ 3. Катализ кислотами и основаниями

Катализ кислотами имеет самые глубокие исторические корни.

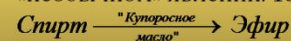
Впервые на примере реакции Кирхгофа дано объяснение ускорения реакции кислотой исходя из химических принципов (1812 г.).



ЛЕКЦИЯ 1. Исторические корни катализа.



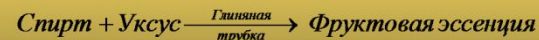
1480 год – Первая документированная дата о «необычном» явлении. 1552 год:



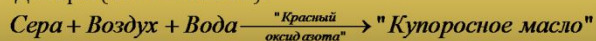
1669 год – Иоганн Иоахим Бехер (1635 – 1685 гг.):



1759 год – Карл-Вильгельм Шееле (1742-1786 гг.):



1793 – Никола Клеман (1779-1841 гг.) и Шарль Дезорм (1777-1862 гг.):



Катализ в нефтепереработке

3

Катализ в нефтепереработке

3



Сера + воздух + вода $\xrightarrow{\text{окислитель}} \text{«Кислотный»}$ «Кислотное масло»

Дезорм (1777-1862 гг.):

Дезорм – Никола Клемен (1779-1841 гг.) и Дезорм

ЛЕКЦИЯ 3. Классификация

Гомогенные

минеральные кислоты, щелочи, органические кислоты и основания, галогениды металлов и неметаллов, гетерополикарбонаты и суперкислоты в растворах

Гетерогенные

алюмосиликаты, цеолиты, минеральные кислоты и основания на носителях, оксиды металлов, ионообменные смолы, твердые гетерополикарбонаты и суперкислоты

ЛЕКЦИЯ 3. Определение кислоты и основания

по Бренстеду

- **Кислота** – вещество, способное выступать донором протона.
- **Основание** – вещество, способное выступать акцептором протона.



AH и B – сопряженные кислота и основание

по Льюису

- **Кислота** – вещество, способное выступать акцептором пары электронов.
- **Основание** – вещество, способное выступать донором пары электронов.



A – кислота
B – основание

ЛЕКЦИЯ 3. Определение кислотности

а) *Сила* протонной кислоты:

$$K_a = \frac{[H^+] \times [A^-]}{[AH]}$$

б) *Кислотность разбавленных* протонных кислот:

$$pH = -\lg a_H \approx -\lg [H^+]$$

в) *Кислотность концентрированных* растворов кислот:

$$H_0 = -\lg \left(a_{H^+} \frac{f_B}{f_{BH^+}} \right) = pK_{BH} - \lg [BH]/[B]$$

Шкала кислотности

Кислоты		Основания	
Суперкислоты	Обычные кислоты	Обычные основания	Супероснования
-12			26

NB: При гомогенном катализе активным центром в большинстве случаев является **протон**.

ЛЕКЦИЯ 3. Свойства протона

- ❖ Сверхмалый размер и масса;
- ❖ Способность образовывать водородные связи.

Следствия:

1. Возможен перенос по туннельному механизму;
2. Аномально высокая подвижность (до 10^{-4} см²/с), обеспечивающая скорость присоединения до 10^{11} л/моль·сек);
3. Отсутствие стерических затруднений для переноса.

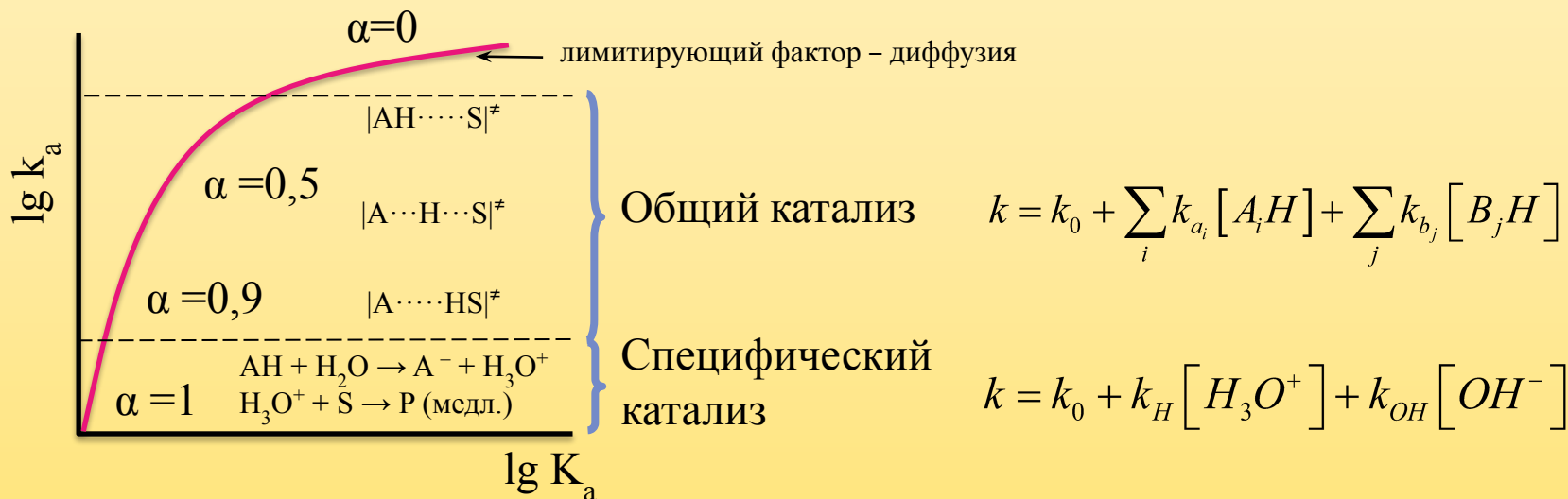
ЛЕКЦИЯ 3. Принципы действия

Уравнение Бренстеда (эмпирическое правило):

– для общего кислотного катализа $k_a = a \cdot K_a^\alpha \quad 0 < \alpha < 1$

– для общего основного катализа $k_b = b \cdot K_b^\beta \quad 0 < \beta < 1$

Реальная зависимость:



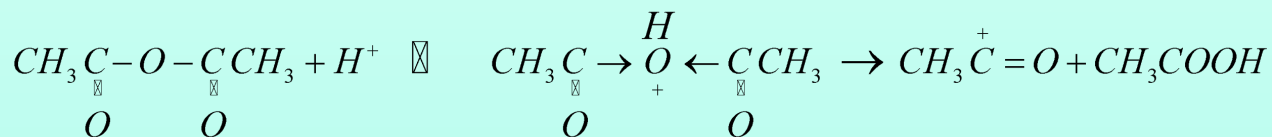
NB: есть случаи, когда $\alpha < 0$ и $\alpha > 1$.

ЛЕКЦИЯ 3. Механизм катализа

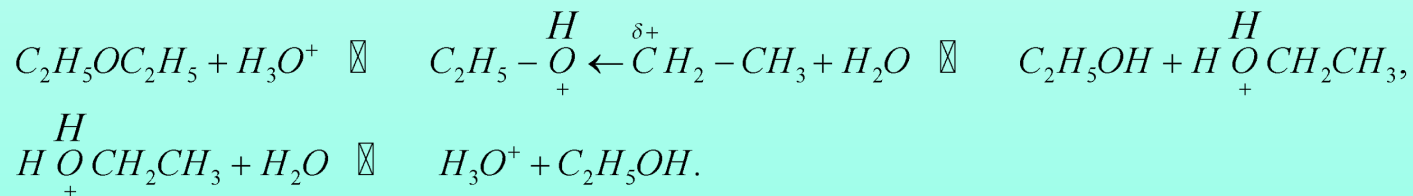


Протонирование реагента приводит к появлению положительного заряда и сильной поляризации соседних связей, что делает возможным или облегчает последующее превращение.

Механизм А1: непосредственный распад протонированной молекулы ($\alpha > 0,8$).



Механизм А2: последующее взаимодействие протонированной молекулы ($\alpha < 0,8$)..



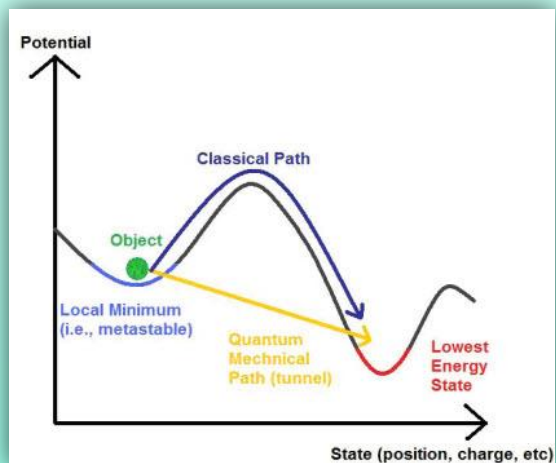
ЛЕКЦИЯ 3. Механизм катализа

Согласованный механизм



$$W \propto k[HA][B]$$

Туннельный механизм



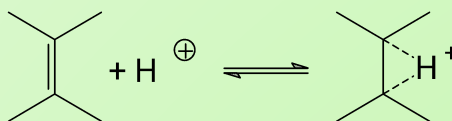
$$K_H / K_D > 8$$

Сильная температурная зависимость

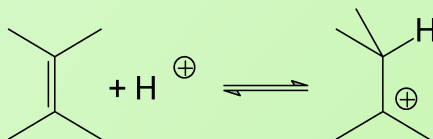
$$K_H / K_D$$

ЛЕКЦИЯ 3. Ключевые стадии

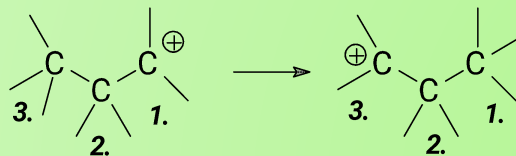
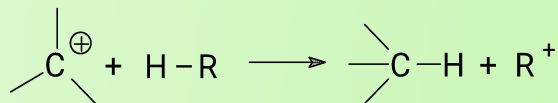
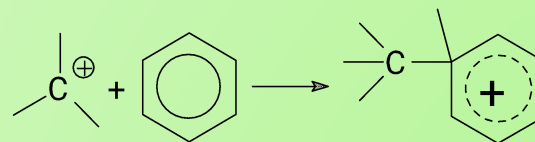
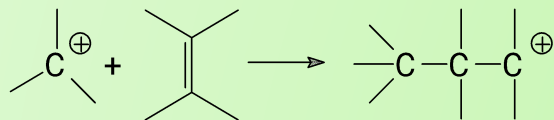
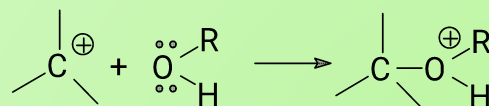
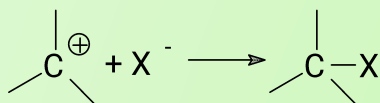
◆ π - КОМПЛЕКС



◆ карбениевый ион



Реакции карбениевого иона:



ЛЕКЦИЯ 3. Катализ кислотами и основаниями Льюиса

Кислоты: Al(III); AlCl₃; AlBr₃; AlF₃; ZnCl₂; BF₃ и т.п.

Основания: F⁻; J⁻; R₂O; R₂S; R₃N и т.п.

Шкалы силы кислот и оснований Льюиса

- ❖ **Качественная** — Концепция жестких и мягких кислот и оснований (КЖМКО).
- ❖ **Количественная** — не существует единой шкалы силы апротонных кислот и оснований, аналогичной pK_a, что ограничивает возможность предвидения каталитического действия. Существует метод количественной оценки по величине K_{равн} процесса:

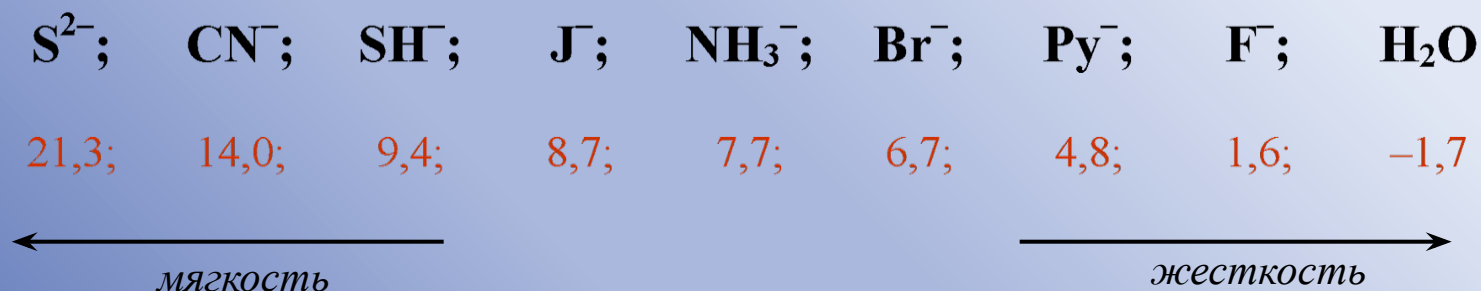


ЛЕКЦИЯ 3. Катализ кислотами и основаниями Льюиса

Концепция ЖМКО

Жесткие кислоты	Промежуточные	Мягкие кислоты
H^+ ; Li^+ ; Na^+ ; Be^{2+} ; Mg^{2+} ; Al^{3+} ; Sc^{3+} ; Cr^{3+} ; Ti^{4+} ; Th^{4+}	Fe^{2+} ; Co^{2+} ; Ni^{2+} ; Cu^{2+}	Cu^+ ; Ag^+ ; Au^+ ; Hg^+ ; Pd^{2+} ; Pt^{2+} ; Tl^{3+} ; атомы переходных металлов

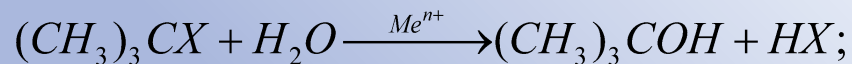
Жесткость оснований по CH_3Hg^+ шкале



ЛЕКЦИЯ 3. Катализ кислотами и основаниями Льюиса

Связь между активностью и силой льюисовских кислот и оснований.

- ❖ Имеются примеры соотношений типа Бренстеда между каталитической активностью и силой кислоты или основания, но они имеют менее общий характер, т.к. нет единой шкалы апротонных кислот и оснований;
- ❖ Для узких групп реакций найдены корреляции:



- ❖ Полное соответствие концепцией ЖМКО.

для R-F $Zr^{4+}; Sc^{3+}$

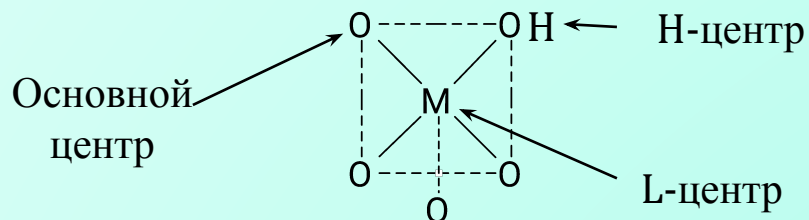
для R-Cl $Tl^{3+}; Pd^{2+}$

для R-Br Ag^+

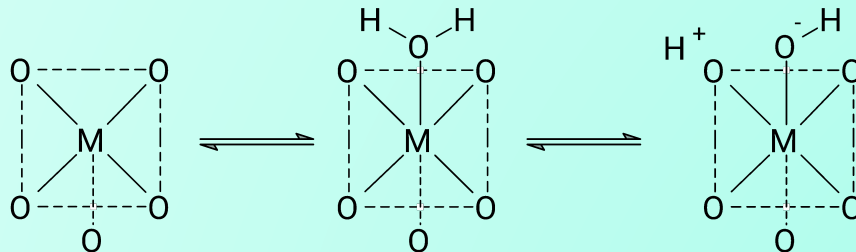
$|(CH_3)_3C^{d+} \cdots X^{d-} \cdots M^+|$

ЛЕКЦИЯ 3. Гетерогенный катализ кислотами и основаниями

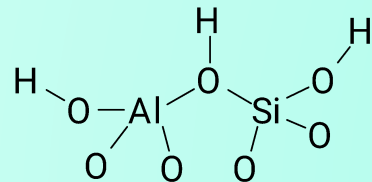
1. Одновременно содержатся кислотные и основные центры, как бренстедовские, так и льюисовские.



2. Важную роль в формировании АЦ играет вода.



3. Кислотные свойства смешанных оксидов неаддитивны.



ЛЕКЦИЯ 3. Гетерогенный катализ кислотами и основаниями

4. Большие возможности изменения кислотно-основных свойств путем модифицирования.

пример: Al – Si – O

- ❖ *введение Cl^- или F^- в координационную сферу Al;*
- ❖ *деалюминирование — увеличивают силу кислотных центров;*
- ❖ *обработка раствором NH_4Cl с последующим прокаливанием — увеличивают число H-центров;*
- ❖ *повышением температуры термообработки увеличивают соотношение количеств L-/H-центров;*
- ❖ *специальное “отравление” центров для регулирования их силы (катионный обмен, адсорбция пиридина и т.п.).*

ЛЕКЦИЯ 3. Гетерогенный катализ кислотами и основаниями

5. При определении количества и силы центров индикаторным методом надо учитывать возможность существенного влияния стерического эффекта
6. При катализе гораздо чаще встречается согласованный механизм, поэтому говорят о бифункциональном катализе (например, “Н-/-О” катализ; “Н-/-L” катализ и т.п.)
7. Зависимость скорости реакции от силы центров выражена менее четко, чем в случае гомогенного катализа:
 - ❖ *набор центров*
 - ❖ *в жестких условиях сильные центры быстро отравляются*
 - ❖ *большой вклад бифункционального катализа*

ЛЕКЦИЯ 3. Закономерности гетерогенного КО катализа

Минимальная сила протонных центров, необходимая для некоторых реакций



H_0	Реакция
$< +4$	Дегидратация спиртов
$< +1$	Цис-транс изомеризация
< -6	Миграция двойной связи
< -12	Скелетная изомеризация, крекинг алкилароматики
< -16	Крекинг алканов

ЛЕКЦИЯ 3. Молекулярно ситовой эффект

ГЕНТАМ

The diagram illustrates the molecular sieve effect. On the left, a 3D ball-and-stick model of a zeolite framework is shown, with atoms represented by colored spheres (red, purple, black). To the right, a transmission electron microscope (TEM) image shows a single zeolite crystal with a characteristic hexagonal shape and internal lattice fringes. A scale bar in the bottom right corner of the TEM image indicates 50 nm. Above the TEM image, chemical structures of pentane and its cracking products (butane and ethane) are shown, along with a plus sign, indicating the cracking reaction. The word 'ГЕНТАМ' is written vertically on the left side of the diagram.